

ÜBERGANGSMETALL–CARBIN-KOMPLEXE

XXIII *. MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ÜBERGANGSMETALL–CARBIN-KOMPLEXEN

WOLFGANG KALBFUS, ERNST OTTO FISCHER * und JOHANN WALTER BUCHLER

*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, D 8 München 2,
 Arcisstrasse 21 (Deutschland)*

(Eingegangen den 15. September 1976)

Summary

The mass spectra of some methylcarbyne complexes $[M(CCH_3)(CO)_4X]$ (Ia–Id, M = Cr, W; X = Cl, Br, I), arylcarbyne complexes $[M(CC_6H_4R)(CO)_4X]$ (IIa–IIh, M = Cr, W; R = H, CH₃, OCH₃, CF₃; X = Cl, Br, I) and diethylamino-carbyne complexes $[M(CNEt_2)(CO)_4X]$ (IIIa and IIIb, M = W; X = Br, I) are reported. The methylcarbynechromium complex Ia loses the carbyne ligand from the molecular ion. In all the other spectra, the fragmentation is initiated by loss of CO, and the ions $[M(CCH_3)X]^+$ or $[M(CC_6H_4R)X]^+$ yield the base peak in the spectra of the methyl- or aryl-carbyne complexes Ib–Id or IIa–IIh. The diethylamino groups in IIIa and IIIb tend to stabilize the tungsten carbonyl moieties. While in the chromium complexes the whole carbyne ligand is eliminated, in the tungsten complexes the coordinated carbyne system is only partially degraded. The carbyne carbon atom seems to bind the tungsten atom and the neighbouring carbon or nitrogen atom very firmly. The spectra of all chromium complexes show peaks of the disubstituted acetylene arising from thermal decomposition of the compound and dimerisation of the carbyne ligand. Differences in the tendency to undergo thermal decomposition of the neutral molecules and in the cracking patterns of the molecular ions both suggest the following stability sequence for the coordination groups: alkylcarbynechromium < arylcarbynechromium << carbynetungsten.

Zusammenfassung

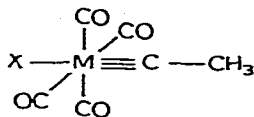
Die Massenspektren einiger Methylcarbin-Komplexe $[M(CCH_3)(CO)_4X]$ (Ia–Id, M = Cr, W; X = Cl, Br, J), Arylcarbin-Komplexe $[M(CC_6H_4R)(CO)_4X]$ (IIa–IIh, M = Cr, W; R = H, CH₃, OCH₃, CF₃; X = Cl, Br, J), und Diäthylamino-

* XXII. Mitteilung s. Ref. 1.

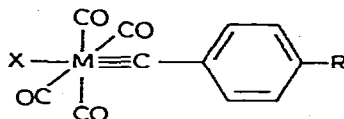
carbin-Komplexe $[M(CN\ddot{A}t_2)(CO)_4X]$ (IIIa und IIIb, $M = W$; $X = Br, J$) werden mitgeteilt. Der Methylcarbinchrom-Komplex Ia verliert den Carbin-Liganden vom Molekül-Ion. In allen anderen Spektren wird die Fragmentierung durch CO-Verlust eingeleitet, und die Ionen $[M(CCH_3)X]^+$ oder $[M(CC_6H_4R)X]^+$ bilden den Basispeak in den Spektren der Methyl- oder Arylcarbin-Komplexe Ib–Id oder IIa–IIh. Die Diäthylaminogruppen in IIIa und IIIb führen eine Stabilisierung der Wolframcarbonylgruppen herbei. Während in den Chrom-Komplexen der ganze Carbin-Ligand eliminiert wird, wird das koordinierte Carbinsystem in den Wolfram-Komplexen nur teilweise abgebaut. Das Carbin-Kohlenstoffatom scheint das Wolframatom und das benachbarte Kohlenstoff- oder Stickstoffatom sehr fest zu binden. Die Spektren aller Chrom-Komplexe zeigen Peaks des disubstituierten Acetylens, das durch thermischen Abbau der Verbindung und Dimerisierung des Carbin-Liganden entsteht. Die unterschiedliche Neigung zum thermischen Zerfall der Neutralmoleküle und das unterschiedliche Fragmentierungsmuster der Molekül-Ionen legen die folgende Stabilitätsreihenfolge der Komplexbausteine nahe: Chromalkylcarbin < Chromarylcarbin << Wolframcarbin.

Einleitung

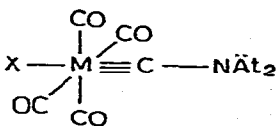
Im Rahmen der Untersuchungen über die Synthese von Übergangsmetallcarbin-Komplexen wurde bereits über die Darstellung der Derivate des Methylcarbins "CCH₃" (Ia–Id) [2], der Arylcarbine "CC₆H₄R" (IIa–IIh) [2–4] sowie des Bis(diäthylamino)carbins "CNÄt₂" (IIIa, IIIb) berichtet [5]. Hier werden die Massenspektren der aufgeführten Verbindungen mitgeteilt. Im Vordergrund des Interesses steht das Fragmentierungsverhalten des Carbin-Liganden in Abhängigkeit vom Zentralmetall, vom *trans*-ständigen Halogenatom und vom jeweiligen Substituenten am Carbin-Kohlenstoffatom. Kombiniert mit dem elektronenstoss-induzierten Zerfall des koordinierten Carbin-Liganden und seiner Abspal-



- (I a, $M = Cr, X = J$)
 (I b, $M = W, X = Cl$)
 (I c, $M = W, X = Br$)
 (I d, $M = W, X = J$)



- (II a, $M = Cr, R = CH_3, X = Br$)
 (II b, $M = Cr, R = CF_3, X = J$)
 (II c, $M = W, R = H, X = Cl$)
 (II d, $M = W, R = H, X = Br$)
 (II e, $M = W, R = H, X = J$)
 (II f, $M = W, R = OCH_3, X = Br$)
 (II g, $M = W, R = CH_3, X = Br$)
 (II h, $M = W, R = CF_3, X = Br$)



- (III a, $M = W, X = Br$)
 (III b, $M = W, X = J$)

tung vom Metall wird der Verlust des Halogenatoms sowie sämtlicher Kohlenmonoxid-Liganden beobachtet. Die auch hier meistens schon beim Molekül-Ion einsetzende, vorrangige CO-Eliminierung ist typisch für Übergangsmetallcarbonyl-Komplexe [6–14]. Da das Molekül-Ion am Zentralmetall um ein Elektron ärmer als im Neutramolekül ist, wird das Donor-Akzeptor-Verhältnis Metall–Ligand gestört, die Metall–CO-Rückbindung geschwächt und dadurch die Abspaltung des starken Akzeptor-Liganden CO begünstigt.

Die wesentlichen Ionen in den Massenspektren der Systeme I–III sind in den Tabellen 1–9 mit den Massenzahlen (A), den relativen Intensitäten (I_{rel}) und den Fragmentierungsprozessen zusammengestellt, durch die die einzelnen Ionen ineinander übergehen. Die meisten Zerfallsschritte sind dabei für die organischen Systeme oder ihre metallorganischen Komplexe bereits bekannt [14–16]. Die Schemata 1–5 zeigen die Verzweigung einiger Zerfallsreaktionen mit zum Teil hypothetischen Konstitutionsformeln der Bruchstück-Ionen.

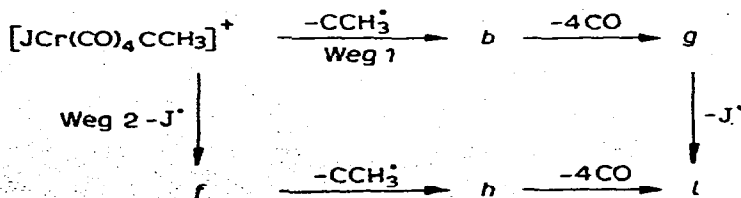
Experimentelles

Die Massenspektren wurden mit einem einfachfokussierenden Atlas-CH4-Massenspektrometer unter Verwendung der Elektronenstoss-Ionenquelle TO4 aufgenommen. Die Verdampfung der Proben erfolgte innerhalb der Ionenquelle ohne zusätzliche Heizung bei der Betriebstemperatur zwischen 50 und 90°C. Der Elektronenauffängerstrom betrug 18.5 μ A, die Ionenbeschleunigungsspannung 3000 V. Als Auffänger diente ein SEV. Die Massenspektren wurden bei einer nominalen Elektronenenergie von 50 eV aufgenommen. Da alle Carbin-Komplexe zu thermischer Zersetzung neigen, war die absolute Intensität der auftretenden metallhaltigen Ionen gering. Die angegebenen Massenzahlen (A) und die relativen Ionenintensitäten (I_{rel}) sind bezogen auf die Isotope ^{184}W , ^{52}Cr , ^{35}Cl , ^{79}Br . In einigen Fällen traten neben dem Spektrum des jeweiligen Carbin-Komplexes noch die Massenspektren der durch teilweise Zersetzung des Carbin-Komplexes entstehenden Metallcarbonyle auf (z.B. Metallhexacarbonyl, $\text{Cr}(\text{CO})_6$). Diese bekannten Spektren wurden von den Carbin-Komplex-Spektren subtrahiert. Gelegentlich überlagerten sich die Isotopenmuster von Ionen mit nahe beieinanderliegenden Massenzahlen (z.B. bei H-Abspaltungen). In diesen Fällen sind die angegebenen Ionenintensitäten bezüglich der Isotopenbeiträge der Fremd-Ionen korrigiert.

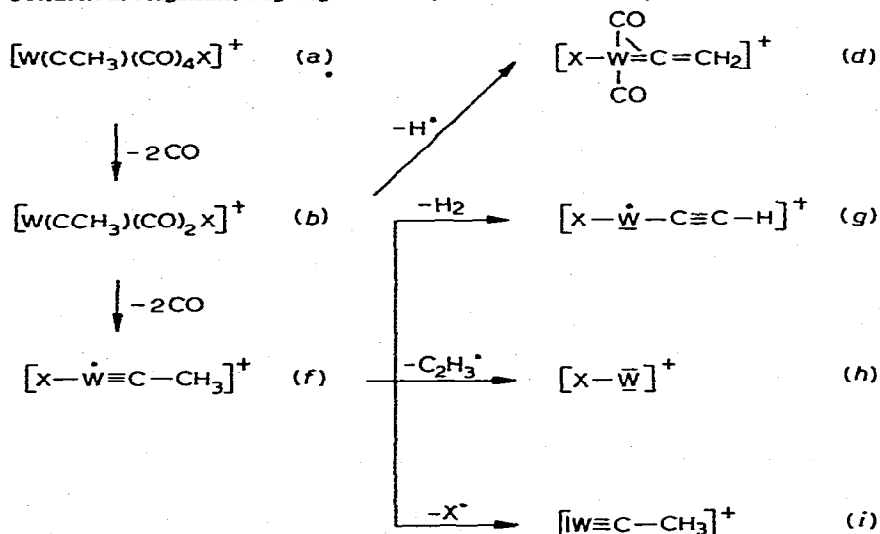
Methylcarbin-Komplexe (Ia–Id)

Die Wolfram-Komplexe Ib–Id sind thermisch viel stabiler als der Chrom-Komplex Ia. Dies gilt auch für das $[\text{X}-\text{M}\equiv\text{C}-\text{R}]^+$ -System beim elektronenstoss-

SCHEMA 1. Fragmentierungswege des Methylcarbinchrom-Komplexes Ia.



SCHEMA 2. Fragmentierungswege der Methylcarbinwolfram-Komplexe Ic und Id.



induzierten Zerfall der Molekül-Ionen (a) von Ia–Id (Tabellen 1–3). Bei Ia ist dieses System so labil, dass das Molekül-Ion (a) entweder den gesamten Carbin-Liganden oder das Jodatome verliert, ehe die CO-Abspaltung beginnt (Spaltungen $a \rightarrow b$, $a \rightarrow f$, siehe Schema 1). Dies ist ganz untypisch für Metallcarbonyl-Komplexe. Auch der Chlorowolfram-Komplex Ib verliert noch ein Chloratom vom Molekül-Ion ($a \rightarrow c$), jedoch wird die CCH₃-Eliminierung erst beobachtet, wenn kein CO mehr im Bruchstück-Ion vorhanden ist ($h \rightarrow k$); daneben tritt auch Dehydrierung des Carbin-Liganden ein (Fragment-Ionen i , m , n , o).

Schema 2 zeigt die Haupt-Zerfallswege der Bromo- und Jodowolfram-Komplexe, Ic und Id. Nunmehr wird auch das Halogenatom erst nach Verlust aller CO-Moleküle entfernt; es scheint demnach fester als das Chloratom gebunden zu sein. Ähnliches hat man an Pentacarbonylmetallhalogeniden schon früher

TABELLE 1

MASSENSPEKTRUM VON $\text{Cr}(\text{CCH}_3)(\text{CO})_4\text{J}$ (Ia)

Ion	Formel	A	I_{rel} (%)	Fragmentierung
a	$[\text{Cr}(\text{CCH}_3)(\text{CO})_4\text{J}]^+$	318	38	—
b	$[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{J}]^+$	291	20	$a - \text{CCH}_3$
c	$[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{J}]^+$	263	60	$b - \text{CO}$
d	$[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{J}]^+$	235	50	$c - \text{CO}$
e	$[\text{Cr}(\text{CO})\text{J}]^+$	207	42	$a - \text{CO}$
f	$[\text{Cr}(\text{CCH}_3)(\text{CO})_4]^+$	191	6	$a - \text{J}$
g	$[\text{Cr}]^+$	179	77	$e - \text{CO}$
h	$[\text{Cr}(\text{CO})_4]^+$	164	2	$f - \text{CCH}_3$
i	$[\text{Cr}(\text{CO})_3]^+$	136	6	$h - \text{CO}$
j	$[\text{Cr}(\text{CO})_2]^+$	108	8	$i - \text{CO}$
k	$[\text{CrCO}]^+$	80	25	$j - \text{CO}$
l	$[\text{Cr}]^+$	52	100	$k - \text{CO}, g - \text{J}$

TABELLE 2

MASSENSPEKTRUM VON $W(CCH_3)(CO)_4Cl$ (Ib)

Ion	Formel	Ic (X = Br)		Id (X = J)		Fragmentierung
		A	I_{rel} (%)	A	I_{rel} (%)	
a	$[W(CCH_3)(CO)_4Cl]^+$	358	29	—	—	—
b	$[W(CCH_3)(CO)_3Cl]^+$	330	63	a - CO		
c	$[W(CCH_3)(CO)_4]^+$	323	23	a - Cl		
d	$[W(CCH_3)(CO)_2Cl]^+$	302	80	b - CO		
e	$[W(C_2H_2)(CO)_2Cl]^+$	301	23	d - H		
f	$[W(CCH_3)(CO)Cl]^+$	274	71	d - CO		
g	$[W(CCH_3)(CO)_2]^+$	267	26	d - Cl		
h	$[W(CCH_3)Cl]^+$	246	100	f - CO		
i	$[W(CCH)Cl]^+$	244	63	h - H ₂		
j	$[W(CCH_3)(CO)]^+$	239	14	f - Cl		
k	$[WCl]^+$	119	31	h - C ₂ H ₃		
l	$[W(CCH_3)]^+$	211	18	h - Cl		
m	$[W(C_2H_2)]^+$	210	20	h - HCl(1 - H?)		
n	$[W(C_2H)]^+$	209	17	l - H ₂		
o	$[WC_2]^+$	208	14	i - HCl(n - H?)		

beobachtet [16]. Der Einfluss des Halogenatoms ist aber insgesamt nicht bedeutend.

Bemerkenswert ist die Abspaltung eines H-Atoms aus dem Ion $[W(CCH_3)(CO)_2X]^+$ ($d \rightarrow e$, Tab. 2; $c \rightarrow d$, Tab. 3). Das dabei möglicherweise entstehende, in Schema 2 eingezeichnete, allenartige Ion d wäre durch seine gerade Gesamt-Elektronenzahl begünstigt. Auf drei zugleich für die Arylcarbin-Komplexe II gültige Befunde sei bereits an dieser Stelle hingewiesen:

1. In keinem Falle wird eine Abspaltung des gesamten, am Carbinkohlenstoff haftenden Alkyl- oder Arylrestes beobachtet, d.h. niemals der Verlust einer Methylgruppe in Ia-Id oder einer Phenylgruppe in IIa (Tab. 5).

2. Mit Ausnahme von Ia bildet das kohlenmonoxidfreie Halogenmetallcarbin-Kation $[X-M \equiv C-R]^+$ den Basispeak in allen Alkyl- und Arylcarbin-Komplexen I und II. Die Abspaltung der kleinen neutralen CO-Moleküle hat damit, wie üb-

TABELLE 3

MASSENSPEKTREN VON $W(CCH_3)(CO)_4Br$ (Ic) UND $W(CCH_3)(CO)_4J$ (Id)

Ion	Formel	Ic (X = Br)		Id (X = J)		Fragmentierung
		A	I_{rel} (%)	A	I_{rel} (%)	
a	$[W(CCH_3)(CO)_4X]^+$	402	42	450	56	—
b	$[W(CCH_3)(CO)_3X]^+$	374	48	422	33	a - CO
c	$[W(CCH_3)(CO)_2X]^+$	346	55	394	25	b - CO
d	$[W(C_2H_2)(CO)_2X]^+$	345	13	393	6	c - H
e	$[W(CCH_3)(CO)X]^+$	318	58	366	44	c - CO
f	$[W(CCH_3)X]^+$	290	100	338	100	e - CO
g	$[W(C_2H)X]^+$	288	52	336	42	f - H ₂
h	$[WX]^+$	263	26	311	19	f - C ₂ H ₃
i	$[W(CCH_3)]^+$	211	16	211	28	f - X
j	$[W(CCH)]^+$	209	19	209	17	i - H ₂
k	$[WC_2]^+$	208	13	208	6	g - HX(j - H?)

lich, den Vorrang vor der Eliminierung der Liganden mit anionoidem Charakter, hier X oder CR [14].

3. Die im Vergleich zu den Wolfram-Komplexen geringe thermische Stabilität der Chrom-Komplexe Ia, IIa oder IIb äussert sich durch das Auftreten eines metallfreien Ions im Spektrum, das vom entsprechenden, durch Dimerisierung des Carbin-Liganden entstandenen Acetylenmolekül herrührt. So ist im Spektrum von Ia $A = 54$ weitaus stärker belegt als es aufgrund des ^{54}Cr -Beitrag zu erwarten wäre. Ferner erscheint ein Peak bei $A = 39$ (MeC_2^+). Hieraus ist auf das Vorhandensein von $\text{MeC}\equiv\text{CMe}$ in der Ionenquelle zu schliessen. Die entsprechenden Ionen treten in den Spektren von Ib–Id nicht auf.

Arylcarbin-Komplexe IIa–IIh

Der Effekt der Einführung einer Arylgruppe

Ein Vergleich der Massenspektren der Methylcarbin-Komplexe Ia–Id mit den Spektren der Arylcarbin-Komplexe IIa–IIh bei gleichbleibendem Metall sollte den Einfluss ungesättigter Substituenten am Carbinkohlenstoff dartun, wobei man die relativ geringe Auswirkung der Veränderung des *trans*-ständigen Halogenids vernachlässigen kann. In der Tat zeigt die Gegenüberstellung der Spektren von Ia und IIa (Tab. 1 und 4), dass die Einführung des Arylrestes die Abspaltung des Carbin-Liganden in die Endphase des Abbaus verlegt (Ion *m*, Tab. 4); die Abspaltung von Br, J oder CO dominiert. Hieraus und aus der schon bemerkten Tatsache, dass das Ion *h* in IIa und IIb den Basispeak bildet, ist eine geringfügige Stabilisierung des Metallcarbin-Systems in IIa und IIb zu entnehmen.

Gleichwohl beobachtet man wie bei Ia die thermische Eliminierung und Dimerisierung des Carbinliganden unter Ausbildung von $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ in IIa oder $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ in IIb.

TABELLE 4

MASSENSPEKTREN VON $\text{Cr}(\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{CO})_4\text{Br}$ (IIa) UND $\text{Cr}(\text{CC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)\text{J}$ (IIb)

Ion	Formel	IIa, (L = (CC ₆ H ₄ CH ₃), X = Br)		IIb, (L = (CC ₆ H ₄ CF ₃), X = J)		Fragmentierung
		A	<i>I</i> _{rel} (%)	A	<i>I</i> _{rel} (%)	
<i>a</i>	[CrL(CO) ₄ X] ⁺	346	21	448	48	—
<i>b</i>	[CrL(CO) ₃ X] ⁺	318	21	420	23	<i>a</i> – CO
<i>c</i>	[CrL'(CO) ₃ X] ⁺ ^a			401	1	<i>b</i> – F
<i>d</i>	[CrL(CO) ₂ X] ⁺	290	52	392	46	<i>b</i> – CO
<i>e</i>	[CrL'(CO) ₂ X] ⁺ ^a			373	4	<i>d</i> – F
<i>f</i>	[CrL(CO)X] ⁺	262	18	364	17	<i>d</i> – CO
<i>g</i>	[CrL'(CO)X] ⁺ ^a			345	2	<i>f</i> – F
<i>h</i>	[CrLX] ⁺	234	100	336	100	<i>f</i> – CO
<i>i</i>	[CrL'X] ⁺ ^a			217	4	<i>h</i> – F
<i>j</i>	[CrL(CO) ₂] ⁺	211	6	265	3	<i>d</i> – X
<i>k</i>	[CrL(CO)] ⁺	183	6	237	7	<i>j</i> – CO
<i>l</i>	[CrL] ⁺	155	24	209	28	<i>k</i> – CO
<i>m</i>	[CrX] ⁺	131	15	179	9	<i>h</i> – L

^a L' = L–F = CC₆H₄CF₂

TABLE 5

MASSENSPEKTRUM VON $W(CC_6H_5)(CO)_3J$ (Iie)

Ion	Formel	A	I_{rel} (%)	Fragmentierung
a	$[W(CC_6H_5)(CO)_3J]^+$	512	58	—
b	$[W(CC_6H_5)(CO)_2J]^+$	484	50	a - CO
c	$[W(CC_6H_5)(CO)J]^+$	456	53	b - CO
d	$[W(CC_6H_5)(CO)]^+$	428	63	c - CO
e	$[W(CC_6H_5)J]^+$	400	100	d - CO
f	$[W(C_5H_3)J]^+$	374	68	e - C ₂ H ₂
g	$[W(C_3H)J]^+$	348	24	f - C ₂ H ₂
h	$[W(CC_6H_5)(CO)_2]^+$	329	10	c - J
i	$[W(CC_6H_4)(CO)_2]^+$	328	7	h - H (c - HJ)
j	$[W(CC_6H_5)(CO)]^+$	301	18	h - CO
k	$[W(CC_6H_4)(CO)]^+$	300	13	i - CO
l	$[W(CC_6H_5)]^+$	273	13	j - CO
m	$[W(CC_6H_4)]^+$	272	8	k - CO
n	$[W(C_5H_3)]^+$	247	26	l - C ₂ H ₂
o	$[W(C_5H_2)]^+$	246	16	m - C ₂ H ₂
p	$[W(C_3H)]^+$	221	5	g - J (n - C ₂ H ₂)
q	$[WC_3]^+$	220	26	o - C ₂ H ₂

Der Effekt des Ersatzes von Chrom durch Wolfram

Ebenso wie in den Spektren von Ib—Id fehlen in den Spektren der Arylcarbin Komplexe Iie—Iih Hinweise auf einen thermischen Zerfall unter Dimerisierung des Carbin-Liganden. Die höhere thermische Stabilität der Wolfram Komplexe erlaubt die Einstellung eines höheren Partialdruckes der Verbindung in der Ionenquelle und damit eine genauere Untersuchung der Fragmentierung des Carbin-Liganden. So fällt in Iia der ganze Carbin-Ligand ab ($h \rightarrow m$, Tab. 4). Dagegen zeigt er in Iig eine lebhaftige Fragmentierung (Fragmente $f-l$, Tab. 7), aber sein Gesamtverlust ist praktisch nicht beobachtbar. Dies trifft auch für Iie—Iif und Iih zu. Weiter erscheint im Spektrum von Iih der Verlust von Fluoracetylen ($e \rightarrow h$, $g \rightarrow k$, $j \rightarrow m$, Tab. 8) oder Acetylen ($m \rightarrow n$). Entsprechende Prozesse lassen sich im Spektrum von Iib nicht ausmachen. Für die ausgeprägtere Fragmentierung des Carbin-Liganden in den Wolfram-Komplexen mag aber auch eine grössere Stabilität der Metall-Kohlenstoffbindung verantwortlich sein. Der Effekt des Austausches von Chrom gegen Wolfram bestätigt im übrigen eine

TABELLE 6

MASSENSPEKTRUM VON $W(CC_6H_4OCH_3)(CO)_4Br$ (Iif)

Ion	Formel	A	I_{rel} (%)	Fragmentierung
a	$[W(CC_6H_4OCH_3)(CO)_4Br]^+$	494	39	—
b	$[W(CC_6H_4OCH_3)(CO)_3Br]^+$	466	36	a - CO
c	$[W(CC_6H_4OCH_3)(CO)_2Br]^+$	438	82	b - CO
d	$[W(CC_6H_4OCH_3)(CO)Br]^+$	410	75	c - CO
e	$[W(CC_6H_4OCH_3)Br]^+$	382	100	d - CO
f	$[W(CC_6H_4O)Br]^+$	367	29	e - CH ₃
g	$[W(CC_5H_4)Br]^+$	339	57	f - CO
h	$[W(CC_3H_2)Br]^+$	313	64	g - C ₂ H ₂

TABELLE 7

MASSENSPEKTRUM VON $W(CC_6H_4CH_3)(CO)_4Br$ (IIg)

Ion	Formel	A	I_{rel} (%)	Fragmentierung
a	$[W(CC_6H_4CH_3)(CO)_4Br]^+$	478	46	—
b	$[W(CC_6H_4CH_3)(CO)_3Br]^+$	450	50	a - CO
c	$[W(CC_6H_4CH_3)(CO)_2Br]^+$	422	86	b - CO
d	$[W(CC_6H_4CH_3)(CO)Br]^+$	394	75	c - CO
e	$[W(CC_6H_4CH_3)Br]^+$	366	100	d - CO
f	$[W(CC_6H_4CH_2)Br]^+$	365	59	e - H
g	$[W(CC_5H_5)Br]^+$	340	38	e - C ₂ H ₂
h	$[W(CC_5H_4)Br]^+$	339	31	f - C ₂ H ₂
i	$[W(CC_4H_3)Br]^+$	326	11	e - C ₃ H ₄
j	$[W(CC_3H_3)Br]^+$	314	50	g - C ₂ H ₂
k	$[W(CC_3H_2)Br]^+$	313	27	h - C ₂ H ₂
l	$[W(CC_3H)Br]^+$	300	11	i - C ₂ H ₂

SCHEMA 3. Fragmentierungswege des Phenylcarbin-Komplexes IIe (für IIc und IId werden die gleichen Fragmentierungen beobachtet).

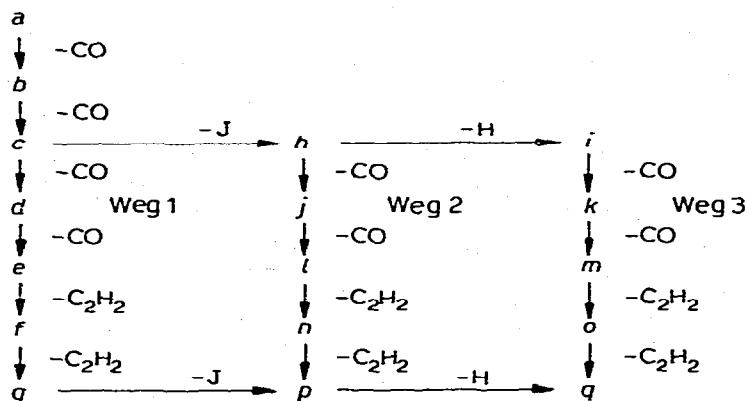


TABELLE 8

MASSENSPEKTRUM VON $W(CC_6H_4CF_3)(CO)_4Br$ (IIh)

Ion	Formel	A	I_{rel} (%)	Fragmentierung
a	$[W(CC_6H_4CF_3)(CO)_4Br]^+$	532	40	—
b	$[W(CC_6H_4CF_2)(CO)_4Br]^+$	513	1	a - F
c	$[W(CC_6H_4CF_3)(CO)_3Br]^+$	504	57	a - CO
d	$[W(CC_6H_4CF_2)(CO)_3Br]^+$	485	5	c - F
e	$[W(CC_6H_4CF_3)(CO)_2Br]^+$	476	84	c - CO
f	$[W(CC_6H_4CF_2)(CO)_2Br]^+$	457	8	e - F
g	$[W(CC_6H_4CF_3)(CO)Br]^+$	448	97	e - CO
h	$[W(CC_5H_3F_2)(CO)_2Br]^+$	432	8	e - C ₂ HF
i	$[W(CC_6H_4CF_2)(CO)Br]^+$	429	3	g - F
j	$[W(CC_6H_4CF_3)Br]^+$	420	100	g - CO
k	$[W(CC_5H_3F_2)(CO)Br]^+$	404	7	g - C ₂ HF
l	$[W(CC_6H_4CF_2)Br]^+$	401	4	j - F
m	$[W(CC_5H_3F_2)Br]^+$	376	5	j - C ₂ HF
n	$[W(CC_3HF_2)Br]^+$	350	11	m - C ₂ H ₂
o	$[W(CC_6H_4CF_3)]^+$	341	49	j - Br
p	$[W(CC_6H_4CF_2)]^+$	322	30	o - F

häufig gemachte Beobachtung: Beim Ersatz von Elementen der ersten durch solche der dritten Übergangsreihe (des Periodensystems) nimmt die Teilfragmentierung der koordinativ gebundenen Liganden auf Kosten der einfachen Metall-Ligand-Spaltung in Organometall-Komplexen zu.

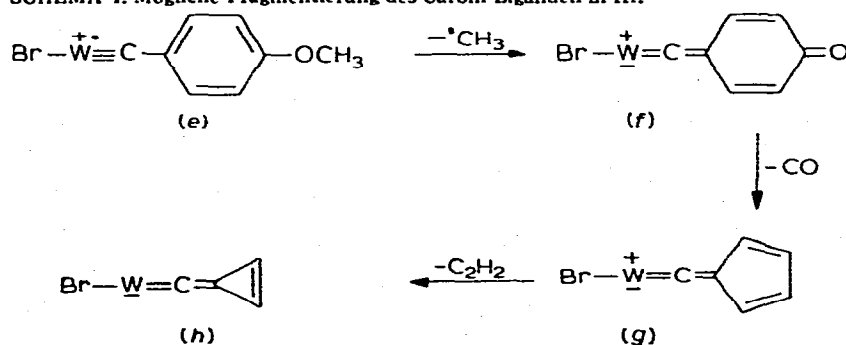
Fragmentierung des Phenylcarbin-Systems in *IIC*–*IIE*

In Schema 3 ist die Verteilung der in Tab. 5 für *IIE* aufgeführten Fragment-Ionen *a*–*q* auf die Fragmentierungswege 1–3 dargestellt (die Spektren von *IIC* und *IID* sind ganz analog und werden daher nicht mitgeteilt). Auf Weg 1 wird, wie erwartet, viermal CO und zweimal Acetylen eliminiert. Das nun entstehende Fragment-Ion *g* (Tab. 5) kann noch unter Verlust von Jod oder Jodwasserstoff in *p* oder *g* übergehen.

Die Fragmentierungen nach Weg 2 oder 3 entstehen durch die Verzweigung beim Ion *c*. Je mehr CO-Gruppen von Molekül-Ion bereits abgespalten worden sind, desto fester wird die Bindung der noch vorhandenen, weil sich die am Metall-Ion zur Rückbindung verfügbare Elektronendichte auf eine geringere Zahl von CO-Molekeln verteilt. Durch den Ionisierungsvorgang und die vorwiegend am Metall lokalisierte positive Ladung wird die Bindung des Donorliganden J an das Wolframatom verstärkt. Es bedarf daher einer Erhöhung der Dissoziationsenergie der W–CO-Bindung durch Abspaltung zweier CO-Liganden, bis eine Konkurrenzreaktion zwischen der Eliminierung eines weiteren CO-Liganden und des J-Radikals einsetzt. Die weitere Fragmentierung verläuft analog Weg 1. Weg 3 schliesst sich an Weg 2 an durch Wasserstoffabspaltung vom Phenylring der halogenfreien Bruchstücke.

Über die Struktur der die WC₃-Einheit enthaltenden Fragmente *g*, *p* und *q* lässt sich nur spekulieren. Ob es sich um kettenförmige, ringförmige oder clusterartige Bausteine handelt, sei dahingestellt. Ihre Bildung muss als Konsequenz der sehr festen W–C-Bindung einerseits und der ebenfalls recht festen Bindung des Carbin-C-Atoms zu seinem Nachbar-C-Atom angesehen werden.

SCHEMA 4. Mögliche Fragmentierung des Carbin-Liganden in *IIf*.



Fragmentierung des Anisylcarbin-Systems in *IIf*

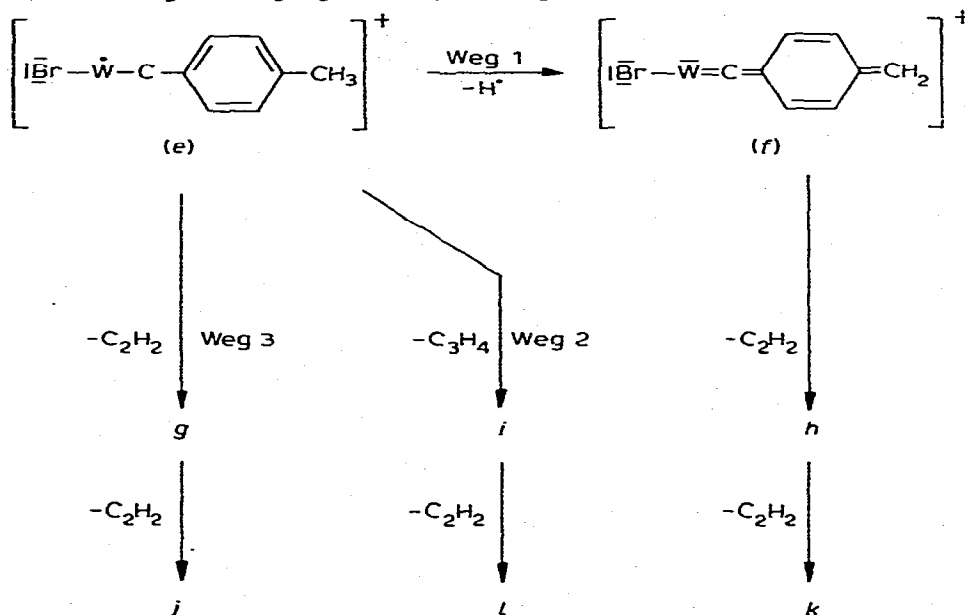
Die Fragmentierung von *IIf* (Tab. 6) verläuft zunächst unter schrittweisem CO-Verlust zu *e* und von hier aus schulmässig [15,17,18] weiter nach Schema 4 unter Eliminierung von CH₃, CO und C₂H₂ aus dem Anisylrest (*e* → *f* → *g* → *h*). Hervorzuheben ist, dass das chinoide Ion *f* und die jeweils eine exocyclische

Doppelbindung tragenden Ionen *g* und *h* die günstige, gerade Gesamt-Elektronenzahl besitzen.

Fragmentierung des *p*-Tolylcarbin-Systems in IIg

Die Fragmentierungsprozesse von IIg lassen zwei Besonderheiten erkennen: eine H-Abspaltung (*e* → *f*), die das Isotopenmuster des Ions *e* verzerrt, und eine Methylacetylen-Abspaltung (*e* → *i*). Die übliche Umlagerung von Tolylderivaten in Tropylium-Ionen [19] ist umso unwahrscheinlicher, je weniger die positive Ladung auf das aromatische System konzentriert ist. So werden für *p*-Methoxytoluol und *p*-Methylmercaptotoluol, bei denen die durch Elektronenstoss erzeugte positive Ladung am Heteroatom lokalisiert ist, schon lange chinoiden Strukturen für das jeweils durch Verlust eines H-Atoms entstehende Bruchstück-Ion diskutiert [15].

SCHEMA 5. Fragmentierungswege des *p*-Tolylcarbin-Liganden in IIg.



Da nun in den hier behandelten Metall-Komplex-Ionen die Ladung ganz sicher am Metall lokalisiert ist [14], kann von einer Umlagerung ins Tropylium-Ion abgesehen werden und die Fragmentierung von IIg nach Entfernung der CO-Gruppen gemäss Schema 5 formuliert werden. Das Ion *e* kann ein H-Atom abstossen unter Bildung eines neuen Ions *f*, das an das Ion *d* in Schema 2 und das Ion *f* in Schema 4 erinnert. Wie diese hat es eine gerade Gesamt-Elektronenzahl und ein allenartiges C-Atom, zudem noch das chinoiden System von *f* in Schema 4. Das neue Ion *f* in Schema 5 kann dann in nicht überraschender Weise weiter unter zweimaliger Acetylenabspaltung nach Weg 1 zerfallen.

Bei geringer Tendenz zur Ausbildung eines Tropylium-Ions nimmt auch die Eliminierung von Methylacetylen (Weg 2) nicht Wunder; der darauf folgende, aber auch direkt von *e* ausgehende Acetylenverlust (Weg 3) ist normal.

Übrigens lassen sich die in den Spektren von IIb und IIIh häufig auftretenden, durch den Verlust eines F-Atoms entstehenden Ionen (*c*, *e*, *g* und *i* in Tab. 4 sowie *b*, *d*, *f*, *i*, *l* und *p* in Tab. 8) durch Bildung von Ionen mit einer dem Ion *f* in Schema 5 entsprechenden chinoiden Struktur erklären; in diesem Ion wären dann die beiden terminalen H-Atome durch F-Atome ersetzt. Auf die C₂HF-Abspaltung in IIIh wurde bereits weiter vorn hingewiesen.

Insgesamt beeinflusst die Einführung von Substituenten in die Phenylgruppe zwar das Fragmentierungsmuster des Carbin-Liganden, nicht aber das des gesamten Carbin-Komplexes. Im Vergleich zum Austausch von Methyl gegen Phenyl (Übergang von Id zu IIf) stellt also die Substitution des Aromaten keine das Massenspektrum des Carbin-Komplexes entscheidend beeinflussende Massnahme dar. Gleichwohl werden die chemischen und die sonstigen spektroskopischen Eigenschaften durchaus vom *para*-ständigen Substituenten verändert [20].

Diäthylaminocarbon-Komplexe IIIa und IIIb

Die Einführung von Verzweigungen und N-Atomen in ein Molekül hat stets eine Belebung des Fragmentierungsverhaltens zur Folge [15]. So nimmt es nicht Wunder, dass die Diäthylaminocarbon-Komplexe IIIa und IIIb in ihren Spektren (siehe Tab. 9) sehr viele verschiedene Ionen zeigen, die durch die konkurrierende Spaltung der Metall-Ligand-Bindungen und der N-C-Bindungen der Diäthylaminogruppe entstehen. Auch hier ist die W-C-Bindung besonders stabil, nur drei kohlenstoff-freie Ionen (*s*, *v* und *x*) werden notiert. Bereits nach Verlust der

TABELLE 9
MASSENSPEKTREN VON W(CNÄt₂)(CO)₄X (IIIa und IIIb)

Ion	Formel	IIIa (X = Br)		IIIb (X = J)		Fragmentierung
		A	I _{rel} (%)	A	I _{rel} (%)	
<i>a</i>	[W(CNÄt ₂)(CO) ₄ X] ⁺	459	58	507	100	—
<i>b</i>	[W(CNÄt ₂)(CO) ₃ X] ⁺	431	49	479	67	<i>a</i> - CO
<i>c</i>	[W(CNÄt ₂ (CO) ₂ X] ⁺	403	100	451	80	<i>b</i> - CO
<i>d</i>	[W(CNÄt)(CO) ₃ X] ⁺	402	9	450	10	<i>b</i> - Ät
<i>e</i>	[W(CNÄt ₂ (CO)X] ⁺	375	48	423	56	<i>c</i> - CO
<i>f</i>	[W(CNÄt)(CO) ₂ X] ⁺	374	36	422	33	<i>d</i> - CO, <i>c</i> - Ät
<i>g</i>	[W(CN)(CO) ₃ X] ⁺	373	34	421	20	<i>d</i> - Ät
<i>h</i>	[W(CNÄt ₂ X] ⁺	347	42	395	28	<i>e</i> - CO
<i>i</i>	[W(CNÄt)(CO)X] ⁺	346	36	394	46	<i>f</i> - CO, <i>e</i> - Ät
<i>j</i>	[W(CN)(CO) ₂ X] ⁺	345	89	393	96	<i>g</i> - CO, X
<i>k</i>	[W(CNÄt ₂ (CO) ₂] ⁺	324	16	324	15	<i>c</i> - X
<i>l</i>	[W(CNHÄt)X] ⁺	319	22	367	33	<i>h</i> - C ₂ H ₅
<i>m</i>	[W(CNÄt)X] ⁺	318	88	366	89	<i>i</i> - CO, <i>h</i> - Ät
<i>n</i>	[W(CN)(CO)X] ⁺	317	45	365	28	<i>j</i> - CO, <i>i</i> - Ät
<i>o</i>	[W(CNÄt ₂ (CO)] ⁺	296	4	296	4	<i>h</i> - CO, <i>c</i> - X
<i>p</i>	[W(CNH)X] ⁺	290	60	338	56	<i>l</i> - Ät, <i>m</i> - C ₂ H ₅
<i>q</i>	[W(CN)X] ⁺	289	39	337	45	<i>m</i> - Ät, <i>n</i> - CO
<i>r</i>	[W(CNÄt ₂)] ⁺	268	13	268	6	<i>o</i> - CO, <i>h</i> - X
<i>s</i>	[WX] ⁺	263	22	311	26	<i>q</i> - CN
<i>t</i>	[W(CNHÄt)] ⁺	240	49	240	26	<i>l</i> - X, <i>r</i> - C ₂ H ₅
<i>u</i>	[W(CNH ₂)] ⁺	212	38	212	11	<i>t</i> - C ₂ H ₅
<i>v</i>	[W(NH ₂)] ⁺ (WO?)	200	10	200	4	<i>u</i> - C(?)
<i>w</i>	[WC] ⁺	196	15	196	6	<i>r</i> - NÄt ₂
<i>x</i>	[W] ⁺	184	46	184	19	<i>s</i> - X

ersten CO-Gruppe ($a \rightarrow b$) konkurriert die Abspaltung einer Äthylgruppe ($b \rightarrow d \rightarrow g$) mit dem weiteren CO-Verlust ($b \rightarrow c \rightarrow e \rightarrow h$). Vom Ion c ausgehend wird, vermutlich aus den bei IIe erörterten Gründen, auch das Halogenatom X abgespalten ($c \rightarrow k$). Durch diese frühen Verzweigungen entstehen dann zu dem direkten Weg der CO-Abspaltung drei weitere, nämlich nach Verlust einer Äthylgruppe ($d \rightarrow e \rightarrow i \rightarrow m$), zweier Äthylgruppen ($g \rightarrow j \rightarrow n \rightarrow q$), oder des Halogenatoms ($k \rightarrow o \rightarrow r$).

Mit der CO-Eliminierung kann eine C_2H_4 -Eliminierung verknüpft sein, solange noch nicht beide Äthylgruppen oder alle CO-Gruppen verschwunden sind. Ziemlich sichere C_2H_4 -Eliminierungen sind $r \rightarrow t \rightarrow u$, $h \rightarrow l$ und $m \rightarrow p$. Im übrigen werden sämtliche möglichen Kombinationen von CO- und C_2H_4 -Abspaltung durchlaufen.

Bemerkenswert ist der stabilisierende Einfluss der Diäthylaminogruppe auf die CO-reichen Ionen. So bildet im Spektrum von IIIa das Ion c den Basispeak, das nur zwei CO verloren hat; im Spektrum von IIIb stellt sogar das Molekül-Ion α den Basispeak. Der die Rückbindung schwächende Effekt der positiven Ladung wird offensichtlich durch den Elektronenschub der Diäthylaminogruppe ausgeglichen. Weitere Ionen mit besonders hoher Intensität sind die Spezies j und m ; das letztere hat eine gerade Gesamt-Elektronenzahl.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, sind wir für die Förderung dieser Untersuchungen, Herrn Prof. Dr. J. Müller, Technische Universität Berlin, für wertvolle Diskussionen zu besonderem Dank verbunden.

Literatur

- 1 E.O. Fischer, M. Schluge und J.O. Besenhard, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 618; *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 12 (1973) 564.
- 3 A. Schwanzer, Dissertation, TU München, 1976.
- 4 K. Weiss, Dissertation, TU München, 1975.
- 5 E.O. Fischer, G. Kreis, F.R. Kreissl, W. Kalbfus und E. Winkler, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) C53.
- 6 A. Foffani, S. Pignataro, B. Cantone und F. Grasso, *Z. Physik. Chem.*, 45 (1965) 79.
- 7 R.E. Winters und R.W. Kiser, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 157.
- 8 R.E. Winters und R.W. Kiser, *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 1964.
- 9 R.E. Winters und J.H. Collins, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 2057.
- 10 B. Cantone, F. Grasso und S. Pignataro, *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 3115.
- 11 R.D. Bidinosti und N.S. McIntyre, *Can. J. Chem.*, 45 (1967) 641.
- 12 G.A. Junk und H.J. Svec, *Z. Naturforsch. B*, 23 (1968) 1.
- 13 J. Müller und J.A. Connor, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 1148.
- 14 J. Müller, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 725; *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 11 (1972) 653.
- 15 H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D.H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden-Day, San Francisco, 1967.
- 16 M.R. Litzow und T.R. Spalding, *Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds*, Elsevier, Amsterdam, 1973.
- 17 C.S. Barnes und J.L. Oecolowitz, *Aust. J. Chem.*, 16 (1963) 219.
- 18 Z. Pelah, J.M. Wilson, M. Ohashi, H. Budzikiewicz und C. Djerassi, *Tetrahedron*, 19 (1963) 2233.
- 19 S. Meyerson und P.N. Rylander, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 2.
- 20 E.O. Fischer, A. Schwanzer und F.R. Kreissl, unveröffentlicht.